

**This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record**

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

**Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.**

**Defects in the images may include (but are not limited to):**

- **BLACK BORDERS**
- **TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- **FADED TEXT**
- **ILLEGIBLE TEXT**
- **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- **COLORED PHOTOS**
- **BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS**
- **GRAY SCALE DOCUMENTS**

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.**

CAPLUS

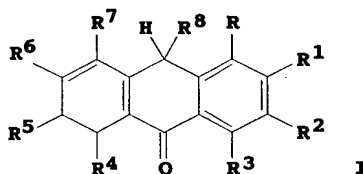
COPYRIGHT 1999 ACS

**Bibliographic Information**

**Heat stabilizers for thermoplastic polymers.** (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 10 pp. CODEN: JKXXAF. JP 60084384 A2 850513 Showa. Patent written in Japanese. Application: JP 83-191035 831014. CAN 103:124492

**Abstract**

A heat stabilizer for a thermoplastic polymer, for processing at  $\geq 250^\circ$ , is prepd. from an anthrone deriv. (I) (R - R7 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, alkoxy, acyloxy, carboxy, hydroxy, amino, nitro, halogen; R8 = H, alkyl, cycloalkyl, aryl, aralkyl, carboxy, halogen). Thus, polypropylene [9003-07-0] (melt flow rate 1.4 g/10 min, ASTM D 1238 L) contg. 0.1 phr anthrone [90-44-8] and 0.1 phr Ca stearate was extruded at  $280^\circ$  to form a pellet exhibiting melt flow rate 2.2 g/10 min, compared with 6.4 g/10 min when Irganox 1010 was used.



**Patent Classifications**

Main IPC: C09K015-06. Secondary IPC: C09K015-20.

**Indexing -- Section 37-6 (Plastics Manufacture and Processing)**

Heat stabilizers

(anthrone derivs., for thermoplastics, for high-temp. processing)

Polycarbonates

Role: Uses

(heat stabilizers for, anthrone derivs. as, for high-temp. processing)

9002-88-4

9003-07-0

9066-88-0

25068-26-2

Role: Uses

(heat stabilizers for, anthrone derivs. as, for high-temp. processing)

90-44-8

5447-86-9

14596-70-4

Role: Modifier or additive use; Uses

(heat stabilizers, for thermoplastics, for high-temp. processing)

⑩ 日本国特許庁 (J P)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭60-84384

⑬ Int. Cl. 4

C 09 K 15/06  
15/20

識別記号

庁内整理番号

7003-4H  
7003-4H

⑭ 公開 昭和60年(1985)5月13日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 有機化合物の安定化方法

⑯ 特 願 昭58-191035

⑰ 出 願 昭58(1983)10月14日

⑱ 発 明 者 河 本 圭 司

広島県佐伯郡廿日市町阿品町四丁目30番6号

⑲ 発 明 者 山 中 徹

大竹市御園1丁目2番6号

⑳ 出 願 人 三井石油化学工業株式

東京都千代田区霞が関3丁目2番5号

会社

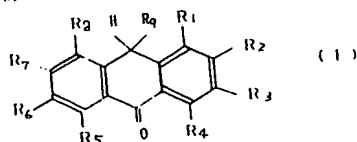
㉑ 代 理 人 弁理士 山 口 和

### 明 細 書

#### 1. 発明の名称 有機化合物の安定化方法

#### 2. 特許請求の範囲

- (1) 有機化合物を250℃以上の熱雰囲気中に置いたり下記一般式(1)で示される化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法。



(ここでR<sub>1</sub>~R<sub>9</sub>は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アシルオキシ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、ハロゲンであり、各同一または異ついてもよい。R<sub>9</sub>は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアル

- キル、カルボキシル、ハロゲンである。)
- (2) 有機化合物100重量部に対して一般式(1)で示される化合物を0.001ないし10重量部配合する特許請求の範囲第1項記載の有機化合物の安定化方法。

- (3) 光安定剤を併用する特許請求の範囲第1項または第2項記載の有機化合物の安定化方法。

#### 3. 発明の詳細な説明

本発明は有機化合物の安定化方法に関する。さらに詳しくは、熱雰囲気中に置かれた有機化合物を酸化に基づく劣化現象から防止する方法に関する。

有機化合物は酸素の存在下で熱を受けると酸化反応が促進されて劣化を起こす。このため通常は有機化合物中に酸化防止剤を配合して酸化反応を防止することが行われている。たとえば代表的な例である合成樹脂の成形加工、とくに熱可塑性樹脂の溶融成形加工のように酸素の存在下で高い熱や大きな剪断応力

を受けるような場合には、酸化反応が著しく促進されて樹脂の劣化が生じる。劣化した樹脂は着色していたりまたは機械的強度が低下していたりして、製品としての価値がなくなることも多い。したがって合成樹脂の成形加工の際には酸化防止剤の併用が必要不可欠である。

ところで合成樹脂などの有機化合物の成形や使用分野によつて、200℃を超える、時には300℃以上の温度領域で成形されたり使用されたりすることがある。このような極めて温度の高い領域では、従来から知られている酸化防止剤の多くは、それ自身が分解を起こして、十分な酸化反応抑制効果を示さないものが多い。このため低い温度領域から高い温度領域に亘り酸化反応の抑制効果を示す酸化防止剤が渴望されている。

本発明者は、かかる現状に鑑み、広い温度範囲に亘り酸化防止効果を示す安定剤が得られないか鋭意研究を重ねた結果、従来増感剤として知られている、すなわち合成樹脂に添加すると光分解性を付与する性質を有したアントロン類が酸化防

止効果を示すことを見出した。

アントロン類については、前述したように光分解性を付与する性質を有していることが知られている。たとえば特開昭48- 54153号公報には、ポリエチレンまたはポリスチレンにアントロンを配合すると紫外線や日光に晒された場合に分解を生じることが開示されている。また特開昭49- 73435号公報にも熱可塑性樹脂にアントロンを配合して光分解性を付与したものが、半同特許第3215566号公報にもポリエチレン、ポリプロピレン、ユリレン、ポリビニル重合体、有機溶媒の存在下アントロンを配合して紫外線を照射すると架橋反応を起こすことが開示されている。しかしながらこれらの各先行文献には、アントロンが有機化合物の熱劣化を抑える作用、とくに250℃を超えるような熱雰囲気でも前記作用を持続し、耐熱安定剤として優れた性質を有していることについては全く記載も示唆もない。むしろアントロンのような光増感化合物は熱的に不安定であるために、上記各文献の実施例でも例示

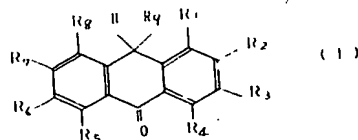
されているように、できる限り低い温度（通常220℃以下）で成形しているのが一般的である。

またアントロンの光分解性または架橋反応性と耐熱安定剤としての性質をその機構上から推考してみると、前者の光分解性や架橋反応性はアントロンが200nm～320nmの波長を有する紫外線領域光を吸収し易く、そのため吸収した光エネルギーまたはアントロン自身の光分解による生成物によつて、有機化合物の分子鎖が切断されて分解するかまたは分子鎖間の橋かけを行うためと考えられる。一方後者の耐熱安定剤としての性質は、熱により発生する、分子鎖のラジカル発生点に本発明に用いられるアントロン系化合物が集中的に作用してラジカル反応をトラップするのであつて、その作用、効果は前者の場合と全く異なり、むしろ従来の知見とは全く逆に有機化合物の分解あるいは架橋反応を抑制するという作用、効果を有することを見出したのである。

すなわち本発明は有機化合物を250℃以上の熱雰囲気中に晒すにあたり下記一般式(1)で示され

る化合物を有機化合物に配合することを特徴とする有機化合物の安定化方法である。

一般式、



(ここでR<sub>1</sub>～R<sub>8</sub>は、水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、アルコキシ、アシルオキシ、カルボキシル、ヒドロキシル、アミノ、ニトロ、ハロゲンであり、各同一または異つていてもよい。R<sub>9</sub>は水素、置換されてもよいアルキル、シクロアルキル、アリールまたはアルアルキル、カルボキシル、ハロゲンである。)

本発明の一般式(1)で示される化合物は基本的にはアントロンまたはその誘導体であるが、本発明の目的である熱に対する酸化防止作用を有するためには10位に少なくとも1個の水素原子が付

いていなくてはならない。10位の水素原子が2個とも他の原子または原子団に置換されたような置換されたアントロンは、耐熱安定剤としての効果に劣るので好ましくない。

ここで一般式(1)で示される $R_1 \sim R_8$ が取りえる基としては、

### (11) 水素

(12) アルキル：好ましくは炭素原子数1～8のアルキルであつて、たとえばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、sec-ブチル、tert-ブチル、ペンチル、sec-ペンチル、tert-ペンチル、ヘキシル、オクチル、1,1,3,3-テトラメチルブチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(13) シクロアルキル：好ましくは炭素原子数5～8のシクロアルキルであつて、たとえばシクロペンチル、シクロヘキシル、

$\alpha$ -メチルシクロヘキシル、シクロオクチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(14) アリール：好ましくは炭素原子数6～20のアリールであつて、たとえばフェニル、 $\alpha$ -トリル、 $m$ -トリル、 $p$ -トリル、2,3-キシリル、2,4-キシリル、2,5-キシリル、メシチル、ナフチル、アントリルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(15) アルアルキル：好ましくは炭素原子数7～20のアルアルキルであつて、たとえばベンジル、フェニルメチル、メチルベンジル、ナフチルメチルなどであつて、これらの水素原子は他の原子または置換基と置換されていてもかまわない。

(16) アルコキシ：好ましくは炭素原子数1～18の

アルコキシであつて、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、イソプロポキシ、ブトキシ、イソブトキシ、sec-ブトキシ、ペンチルオキシ、オクタデシルオキシなどである。

(17) アシルオキシ：好ましくは炭素原子数2～18のアシルオキシであつて、たとえばアセトキシ、プロピオニルオキシ、ブチリルオキシ、イソブチリルオキシ、パレリルオキシ、イソパレニルオキシ、ステアリルオキシなどである。

(18) カルボキシル

(19) ヒドロキシル

(20) アミノ

(21) ニトロ

硫黄素、フッ素または酸素などのハロゲンなどが例示できる。 $R_1 \sim R_8$ は上記に示した基を各同一または異なる基は、 $R_1 \sim R_8$ と同様に水素、置換

してもよいアルキル、シクロアルキル、アリール

またはアルアルキル、カルボキシル、ハロゲンである。

一般式(1)で示される化合物の具体的は、アントロン、1-メチルアントロン、2-メチルアントロン、3-メチルアントロン、10-メチルアントロン、10-エチルアントロン、1,3-ジメチルアントロン、1,4-ジメチルアントロン、2,3-ジメチルアントロン、2,4-ジメチルアントロン、2,6-ジメチルアントロン、2-フェニルアントロン、10-フェニルアントロン、10-ベンジルアントロン、2-クロロアントロン、10-クロロアントロン、1,6-ジクロロアントロン、1,10-ジクロロアントロン、10-プロモアントロン、1-メトキシアントロン、1-アセトキシアントロン、10-アセトキシアントロン、1-ヒドロキシアントロン、10-カルボキシアントロン、2-ジメチルアミノアントロン、1,5-ジアミノアントロン、10-ニトロアントロン、1-クロロ-10-フェニルアントロン、1,5-ジクロロ-10-フェニルアントロン、10,10-ビアントロニルなどを例示することができ

る。

また本発明の一般式(1)で示される化合物には、たとえ常温で他の構造を取りながら有機化合物が置かれる熱可逆気状態たとえば合成樹脂の場合にはその溶融混合時あるいは成形加工時の温度条件下で一般式(1)の構造に変化するような化合物を含むものとする。このような化合物として具体的に、9-アントロール、10-メチル-9-アントロール、10-フェニル-9-アントロール、10-ニトロ-9-アントロールなどの9-アントロール系化合物が例示できる。

本発明に使用できる有機化合物としては、以下の有機化合物が例示できる。

(A) 1個または2個の不飽和結合を有する炭化水素から誘導される重合体、

具体的にはポリオレフィンたとえば架橋構造を有していてもよいポリエチレン、ポリプロピレン、ポリイソブチレン、ポリメチルブテン-1、ポリイ-メチルペンテン-1、ポリブテン-1、ポリイソブレン、ポリブタジエン、ポリ

スチレン、

または前記の重合体を構成するモノマー同志の共重合体たとえばエチレン-プロピレン共重合体、プロピレン-ブテン-1共重合体、プロピレン-イソブチレン共重合体、スチレン-イソブチレン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、エチレンおよびプロピレンとジエンたとえばヘキサジエン、シクロヘキサジエン、エチレンジンフルネンなどとの三元共重合体、

あるいはこれらの重合体のブレンド物、ラブリット重合体、ブロック共重合体など、

(B) 芳香族を含む炭化水素重合体、

具体的にはポリ塩化ビニル、ポリ塩化エチレン、ポリクロロエチレン、ポリクロロプロピレン、増粘化ゴムなど、

(C)  $\alpha$ 、 $\beta$ -不飽和酸とその誘導体から誘導される重合体、

具体的にはポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリアクリルアミド、ポリアクリロニトリル、

(F) ポリアセタール、

具体的にはポリオキシメチレン、ポリオキシエチレン、コモノマーとしてエチレンオキシドを含むようなポリオキシメチレンなど、

(G) ポリフェニレンオキシド、

(H) ポリカーボネート、

(I) ポリスルホン、

(J) ポリウレタンおよび尿素樹脂

(K) シアミンおよびジカルボン酸およびまたはアミノカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリアミドおよびコポリアミド、

具体的にはナイロン6、ナイロン66、ナイロン11、ナイロン12など、

(L) ジカルボン酸およびジアルコールおよび/またはオキシカルボン酸または相応するラクタムから誘導されたポリエステル、

具体的にはポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリ1,4-ジメチロール-シクロヘキサントテレフタレートなど、

(M) アルデヒドとフェノール、尿素またはメラ

または前記の重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえば、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-アクリル酸エステル共重合体など、

(D) 不飽和アルコールおよびアミンまたはそのアシル誘導体またはアセタールから誘導された重合体、

具体的にはポリビニルアルコール、ポリ酢酸ビニル、ポリステアリン酸ビニル、ポリ安息香酸ビニル、ポリマレイン酸ビニル、ポリビニルブチラール、ポリアリルフタレート、ポリアリルメラミン、

または前記重合体を構成するモノマーとその他の共重合可能なモノマーとの共重合体たとえばエチレン-酢酸ビニル共重合体など、

(E) エポキシドから誘導された重合体、

具体的にはポリエチレンオキシドまたはビスグリシジルエーテルから誘導された重合体など、

ミンとから誘導された架橋構造を有した重合体、  
具体的にはフエノール・ホルムアルデヒド樹  
脂、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン・  
ホルムアルデヒド樹脂など、

(N) アルキド樹脂、

具体的にはグリセリン・フタル酸樹脂など、

(O) 飽和および不飽和ジカルボン酸と多価アル  
コールとのポリエステルから誘導され、架橋  
剤としてヒ素化合物を使用して得られる不飽  
和ポリエステル樹脂ならびにハロゲン含有改質  
樹脂、

(P) 天然重合体、

具体的にはセルロース、ゴム、蛋白質、

あるいはそれらの誘導体たとえば酢酸セルロ  
ース、プロピオン酸セルロース、酢酸セルロ  
ース、セルロースエーテルなど、

(Q) その他の有機化合物、

具体的には鉱油、動植物油、ろうなど

本発明の方法に従つて有機化合物を安定化す  
るには、前記の有機化合物に一般式(1)で示され

る化合物を配合することによって安定化される。

一般式(1)で示される化合物の使用割合は、対  
象となる有機化合物の種類によつて異なるが、  
概ね有機化合物100重量部に対して0.001ないし  
10重量部、とくに0.01ないし3重量部が好適な割  
合である。配合割合が前記範囲をはずれると、酸  
化防止効果が充分でないか、もしくは有機化合物  
が本来有している優れた性質を損なひたり、経済  
的に不利になつたりする。

また本発明の方法により安定化された有機化合  
物は、光安定剤を併用するとさらに長時間にわ  
り安定化することができる。光安定剤の使用量は対  
象となる有機化合物の種類あるいは一般式(1)  
で示される化合物の種類および量によつて異なる  
が、有機化合物100重量部に対して概ね0.001な  
いし10重量部、とくに0.01ないし3重量部が好  
ましい範囲である。

この光安定剤としてはたとえば、  
ロキソ 4-メチルベンゾイルフェニル 2-  
ロキソ 4-メチルベンゾイルフェニル 2-  
ロキソ 4-メチルベンゾイルフェニル 2-

2-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、  
2,4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのヒドロキ  
シベンゾフェノン類、2-(2'-ヒドロキシ-3'-  
tert-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロ  
ロベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-  
3,5'-ジ tert-ブチルフェニル)-5-クロロ  
ベンゾトリアゾール、2-(2'-ヒドロキシ-5'-  
メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2-(  
2'-ヒドロキシ-3,5'-ジ tert-ブチルフェニル  
ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール類  
フェニルサリシレート、p-tert-ブチルフェニ  
ルサリシレート、2,4-ジ tert-ブチルフェニル  
-3,5-ジ tert-ブチル 4-ヒドロキシベンゾ  
エート、ヘキサデシル-3,5-ジ tert-ブチル  
4-ヒドロキシベンゾエートなどのベンゾエー  
ト類、2,2'-チオビス(4-tert-オクチルフェノ  
ール)前塩、(2,2'-チオビス(4-tert-オクチル  
フェノール)-n-ブチルアミンNi、(3,5-  
ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)ホ  
スホン酸モノエチルエステルNi塩などのニッケル

化合物類、 $\alpha$ -シアノ R-ノイル R (R  
メトキシフェニル)アクリル酸メチルなどの誘導  
アクリロニリル類及びN-2-エチルフェニル  
N'-2-エトキシ-5-tert-ブチルフェニルシ  
酸ジアミド、N-2-エチルフェニル N'-2-  
エトキシフェニルシウ酸ジアミドなどのシウ  
酸ジアミド類、ビス(2,2,6,6-テトラメチル  
4-ピペリジン)セバシエート、ポリ(1,6-  
1,1,3,3-テトラメチルブチル)イミノ 1,3,5-  
トリアジン 2,4-ジイル(4-(2,2,6,6-テトラ  
メチルピペリジル)イミノ)ヘキサメチレン、  
2-(4-ヒドロキシ-2,2,6,6-テトラメチル  
1-ピペリジル)エタノールとコハク酸ジメチル  
との縮合物などのヒンダードアミン化合物類が挙  
げられる。

本発明の安定化方法の好適な例としては、たと  
えば合成樹脂の成形加工分野への応用が挙げられ  
る。たとえば熱可塑性樹脂と一般式(1)の化合  
物必要に応じて光安定剤とをリボンブレンダー、  
タンブラーブレンダー、ヘンシェルミキサーなど

で混合あるいは混合後押出機、パンバリーミキサー、二本ロールなどで溶融混合するか炭化水素や芳香族溶媒に溶解してポリマー溶液に混合し、その後単軸押出機、ベント式押出機、二本スクリュウ押出機、三本スクリュウ押出機、円錐型二本スクリュウ押出機、コニーダー、グラティファイケーター、ミクストルーダー、三軸コニカルスクリュウ押出機、遊星ねじ押出機、歯車型押出機、スクリュウレス押出機などを用いて押出成形、射出成形、ブロー成形などを行う。

本発明においてはその他公知の種々の配合剤を併用してもよい。このような配合剤としてはたとえばフェノール系または硫黄系酸化防止剤が例示できる。フェノール系酸化防止剤としては、たとえば2,6-ジ-tert-ブチル-p-クレゾール、ステアリル(3,3-ジメチル-4-ヒドロキシベンジル)チオグリコレート、ステアリル-β-(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチルフェノール)プロピオネート、ジステアリル-3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルホスホネート、

2,4,6-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジルチオ)-1,3,5-トリシアノレート、ジステアリル(4-ヒドロキシ-3-メチル-5-tert-ブチルベンジル)マロネート、2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4,4'-メチレンビス(2,6-ジ-tert-ブチルフェノール)、2,2'-メチレンビス(6-(1-メチルシクロヘキシル)-p-クレゾール)、ビス(3,5-ビス(4-ヒドロキシ-3-tert-ブチルフェノール)ブチリル)エーテル、1)グリコールエステル、4,4'-ブチリデンビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)、1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-tert-ブチルフェノール)エーテル、ビス(2-tert-ブチル-4-メチル-6-(2-ヒドロキシ-3-tert-ブチル-5-メチルフェニル)フェニル)エーテル、1,3,5-トリス(2,6-ジメチル-3-ヒドロキシ-4-tert-ブチル)ベンジリソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)2,4,6-トリメチルベンゼン、テトラキス(1-メチル

シ-3-(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)イソシアヌレート、1,3,5-トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニルオキシエチル)イソシアヌレート、2-オクチルチオ-4,6-ジ(4-ヒドロキシ-3,5-ジ-tert-ブチル)フェノキシ-1,3,5-トリシアジン、4,4'-チオビス(6-tert-ブチル-m-クレゾール)などのフェノール類及び4,4'-ブチリデンビス(2-tert-ブチル-5-メチルフェノール)の炭酸オリゴエステル(例えば重合度2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10など)などの多価フェノール炭酸オリゴエステル類が挙げられる。

硫黄系酸化防止剤としてはたとえばジラウリルジミリスチレート、ジステアリルなどのシアルキルチオジプロピオネート及びブチル、オクチル、ラウリル、ステアリルなどのアルキルチオジプロピオネートの多価アルコール(例えばグリセリン、トリメチロールエタン、トリメチロールブ

タン、ペンタエリスリトール、トリスヒドロキシエチルイソシアヌレート)のエステル(例えばペンタエリスリトールテトララウリルチオジプロピオネート)が挙げられる。

また別には含リン化合物を配合してもよく、たとえばトリオクチルホスファイト、トリラウリルホスファイト、トリデシルホスファイト、オクチル-ジフェニルホスファイト、トリス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)ホスファイト、トリフェニルホスファイト、トリス(ブトキシエチル)ホスファイト、トリス(ノニルフェニル)ホスファイト、ジステアリルペンタエリスリトールジホスファイト、テトラ(トリデシル)-1,1,3-トリス(2-メチル-5-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ブタンジホスファイト、テトラ(6-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト、テトラ(トリデシル)-4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)ジホスファイト、トリス(3,5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)ホス



フアイト、トリス(モノ・ジ混合ノニルフェニル)ホスフアイト、水素化・4,4'-イソプロピリデンジフェノールオリホスフアイト、ビス(オクチルフェニル)・ビス[4,4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)]・1,6-ヘキサジオールジホスフアイト、フェニル・4,4'-イソプロピリデンジフェノール・ペンタエリスリトールジホスフアイト、ビス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)・ペンタエリスリトールジホスフアイト、ビス(2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェニル)・ペンタエリスリトールジホスフアイト、トリス[4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)]ホスフアイト、フェニル・ジオクチルホスフアイト、ジ(ノニルフェニル)・ペンタエリスリトールジホスフアイト、トリス(1,3-ジ-ステアロイルオキシイソプロピル)ホスフアイト、4,4'-イソプロピリデンビス(2-tert-ブチルフェノール)・ジ(ノニルフェニル)ホスフアイト、9,10-ジ-ヒドロ-9-オキサ-10-ホスファフェナンスレン-10-オキサイト、テ-

トラキス(2,4-ジ-tert-ブチルフェニル)・4,4'-ビフェニレンジホスホナイトなどが挙げられる。

また6-ヒドロキシクロマン誘導体たとえばα、β、γ、δの各種トコフェロールやこれらの混合物、2-(4-メチル-ペンタ-3-エニル)

6-ヒドロキシクロマンの2,5-ジメチル置換体、

2,5,8-トリメチル置換体、2,5,7,8-テトラメチル

置換体、2,2,7-トリメチル-5-tert-ブチル

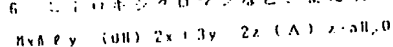
6-ヒドロキシクロマン、2,2,5-トリメチル-7-

tert-ブチル-6-ヒドロキシクロマン、2,2,

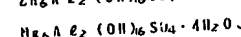
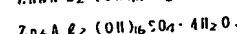
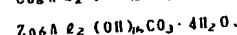
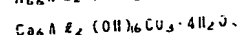
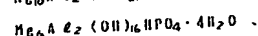
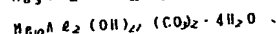
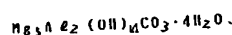
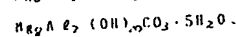
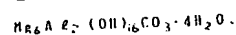
5-トリメチル-6-tert-ブチル-6-ヒドロキ

シクロマン、2,2-ジメチル-5-tert-ブチル

6-ヒドロキシクロマンなど、また別には一般式



(ここでMはMg、CaまたはZn、Aは水酸基以外のアニオン、x、yおよびzは正数、xは0または正数をあらわす)で示される複化合物、たとえば



$Mg_6A_2(OH)_{12}CO_3 \cdot 3H_2O$ などを配合してもよい。

成形加工性改善のため消剤を配合してもよく、たとえばパラフィンワックス、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックスなどの脂肪族炭化水素類、カプリン酸、ラウリン酸、ミリスチン酸、パルミチン酸、マーガリン酸、ステアリン酸、アラキジン酸、ペヘニン酸などの高級脂肪酸類またはこれらの金属塩類、すなわちリチウム塩、カルシウム塩、ナトリウム塩、マグネシウム塩、カリウム塩など、パルミチルアルコール、セチルアルコール、ステアリルアルコールなどの脂肪族アルコール類、カブロン酸アミド、カプリル酸アミド、カプリン酸アミド、ラウリン酸アミド、ミリスチ-

ン酸アミド、パルミチン酸アミド、ステアリン酸アミドなどの脂肪族アミド類、脂肪酸とアルコールとのエステル類、フルオロアルキルカルボン酸またはその金属塩、フルオロアルキルスルホン酸金属塩などのフッ素化合物類が挙げられる。

その他必要に応じて、造核剤、帯電防止剤、可塑剤、スリッパ剤、アンチブロッキング剤、難燃剤、無機または有機の充填剤、顔料、染料など通常配合される化合物も併用することができる。

以下、実施例により本発明の内容を説明するが、本発明はこれらの実施例に制限されるものではなく、その目的を逸われない限り、如何なる態様も取り得る。

実施例1～3および比較例1～2

マルチフローレート(以下FMDRと略称する)1.4g/10min(ASTM D 1238, I)、密度0.912g/cm<sup>3</sup>(ASTM D 1505)のポリプロピレン100重量部に、第1表に示す化合物を配合してヘンシェルミキサーで混合したのち、20mmφの押

出機にて280℃で造粒した。製造したペレットのMFR (ASTM D 1238, L) と極限粘度(以下(η)と略称する。135℃、デカリン)を第1表に示す。尚ポリプロピレンには、同時にハロゲン補促剤としてステアリン酸カルシウムを0.1重量部配合した。

第 1 表

例	化 合 物 名	重量部	M F R (g/10min)	(η) (dl/g)
実施例 1	アントロン	0.1	2.2	2.65
" 2	10-フェニルアントロン	0.1	2.1	2.70
" 3	10,10-ジメチルアントロン	0.1	4.1	2.25
比較例 1	Irganox 1010 1)	0.1	6.4	2.05
" 2	BHT 2)	0.1	4.5	2.23

- 1) Irganox 1010: テトラキス(メチレン 3-(3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル)プロピオネート)メタン  
 2) BHT: 3,5-ジ tert-ブチル-4-ヒドロキシトルエン

## 実施例4および比較例3～5

MFR 0.8g/10min (ASTM D 1238, E) 密度0.945g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) の高密度ポリエチレン100重量部に、第2表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合したのち、20mmφ押出機にて190℃の温度で造粒した。得られたペレットを用いて、さらに300℃の条件で造粒を3回繰り返し、合計4回(190℃×1回、300℃×3回)の熔融混練がなされて得られたペレットのMFR (ASTM D 1238, E) と粘度(135℃、デカリン)の経時変化を第2表に示す。尚高密度ポリエチレンには、同時にハロゲン補促剤としてステアリン酸カルシウムを0.01重量部配合した。

第2表

例	化合物名	重量部	MFR (g/10min)				(η) (dl/g)			
			2回	3回	4回	4回E	2回	3回	4回	4回E
実施例4	アントロン	0.05	0.74	0.67	0.63	2.13	2.18	2.18	2.13	2.18
比較例3	Irganox 1010/1111	0.05/0.05	0.80	0.61	0.56	1.82	2.15	1.95	1.82	1.82
" 4	Irganox 1010/EPQ	0.05/0.05	0.83	0.52	0.37	1.97	2.09	1.97	1.82	1.82
" 5	アントラキノン	0.05	0.79	0.20	0.13	2.12	2.12	2.12	2.12	2.18

3) EPQ: ナトリウム 2.4, 4, 4'-ヒフエニレンジジキスホネイト

## 実施例5～7および比較例6～7

MFR 0.5g/10min (ASTM D 1238, 260℃、5kg)、密度0.835g/cm<sup>3</sup> (ASTM D 1505) のポリ-4-メチルペンテン-1 100重量部に第2表に示す化合物を配合し、ヘンシェルミキサーで混合したのち、押出機にて340℃で造粒した。製造したペレットのMFR (ASTM D 1238 (260℃、5kg)) および(η) (135℃、デカリン)を第3表に示す。尚ポリ-4-メチルペンテン-1には、同時にハロゲン補促剤としてステアリン酸亜鉛を0.03重量部配合した。

第3表

例	化合物名	重量部	MFR (g/10min)	(η) (dl/g)
実施例5	アントロン	0.05	7.8	2.80
" 6	10-フェニルアントロン	0.05	5.0	3.10
" 7	アントロン/EPQ	0.05/0.05	4.5	3.25
比較例6	Irganox 1010	0.25	7.5	1.56
" 7	Irganox 1010/EPQ	0.05/0.05	7.0	1.65

## 実施例 8

実施例 1 と同じポリプロピレン 100 重量部にアントロンを 0.05 重量部、併用する耐熱安定剤として Irganox 1010 および Irganox 1076 (n-オクチル 3-(4-ヒドロキシ-2,6-ジ tert-ブチルフェニル)プロピオネート) を 0.1 重量部、併用する耐熱安定剤としてリノール L S (n-オクチル 2,2,6,6-テトラメチル-4-ピペリジンセロキソイド) を 0.1 重量部配合し、実施例 1 と同様にして造粒した。得られたペレットの MFR は  $2.4g/10min$ 、 $\eta_{sp}/c$  は  $2.57dl/g$  であり、 $\eta_{sp}/c$  が得られたペレットより 200℃ でブレンディングにより厚さ 0.5mm のフィルムを作成し、 $15 \times 10$ cm の長さ 5mm のタール試験片を打抜き、ASTM D 1499 に準じて耐候性試験を行った。測定条件はブラックボール温度  $63 \pm 3^\circ C$  で、水噴霧 (12 分間) 1 回 / 1 時間であり、評価は試験前後における引張破断伸びと残率で行った。その結果、100 時間照射後 90%、200 時間照射後で 70%、400 時間照射後で 20% であった。

## 実施例 9 および比較例 8

ポリカーボネート (帝人バーライト) を粗粉末に粉砕後、120℃ で 24 時間で真空乾燥した。乾燥後のポリカーボネート粉末 100 重量部にアントロンを 0.1 重量部配合し、20mmφ押出機にて 340℃ で造粒した。得られたペレットはほとんど着色していなかった。

一方アントロンの代わりに Irganox 100 (4-ヒドロキシメチル 2,6-ジ tert-ブチルフェニル) を 0.1 重量部配合したものは黄色に着色していた。

出願人 三井石油化学工業株式会社  
代理人 山口 田

## 手続補正書 (自発)

昭和 58 年 12 月 26 日

特許庁長官 若杉 和夫 殿

1. 事件の表示  
昭和 58 年特許願第 191035 号
2. 発明の名称  
有機化合物の安定化方法
3. 補正をする者  
事件との関係 特許出願人  
(588) 三井石油化学工業株式会社
4. 代理人 〒100  
東京都千代田区霞が関三丁目 2 番 5 号  
三井石油化学工業株式会社内  
(7049) 山口 田  
電話 (03) 580-2019
5. 自発補正
6. 補正の対象  
明細書の発明の詳細な説明の欄
7. 補正の内容
  - (1) 明細書 32 頁第 3 表の実施例 5 および実施例 6 の重量部の欄をそれぞれ 0.05 から 0.25 に補正する。
  - (2) 同表比較例 6 の MFR の欄を 7.5 から 75 に補正する。
  - (3) 同表比較例 7 の MFR の欄を 7.0 から 70 に補正する。